



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 22 990.5

Anmeldetag: 11. Mai 2000

Anmelder/Inhaber: Aventis CropScience GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Kombination von Pflanzenschutzmitteln mit Wasserstoffbrücken bildenden Polymeren

IPC: A 01 N 25/10

Bemerkung: Der Firmensitz der Anmelderin war bei Einreichung dieser Anmeldung Berlin/DE.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. Februar 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Joost

Aventis CropScience GmbH

11. Mai 2000
ACS61564 IB/FN/b1

5

Kombination von Pflanzenschutzmitteln mit Wasserstoffbrücken bildenden Polymeren

10

Die vorliegende Erfindung betrifft Kombinationen von Pflanzenschutz-
wirkstoffen mit solchen oligomeren oder polymeren Hilfsstoffen, die mit dazu
geeigneten funktionellen Gruppen des Wirkstoffs Wasserstoffbrücken bilden und
eine kontrollierte Abgabe ("controlled release") eines Wirkstoffs ermöglichen.
Die Kombinationen sind in der Lage, Kulturselektivitäten zu erhöhen und
Antagonismen zu verhindern und ergeben besonders gute Resultate bei
Herbiziden, insbesondere bei Mischungen von Herbiziden mit
Wachstumsregulatoren und Safenem.

15

20

Es ist bekannt, daß bei der Applikation von verschiedenen agrochemischen
Produkten, beispielsweise Herbiziden, Fungiziden, Insektiziden,
Pflanzenwachstumsregulatoren, Safenem oder Düngemitteln diverse
Applikationsprobleme, Mindereffekte aufgrund antagonistischer Wechsel-
wirkungen zwischen zwei und mehr Wirkstoffen sowie mangelnde sogenannte
Kulturverträglichkeit und damit verbunden unerwünschte Pflanzenschäden
auftreten können. Bekannt ist, daß diese Phänomene häufig bei der sogenannten
Blattapplikation zu beobachten sind, und dabei wiederum insbesondere bei
Herbiziden oder auch der Mischung von Herbiziden mit Safenem und/oder
Wachstumsregulatoren.

25

30

Um dies zu vermeiden, wurden im Falle von antagonistischer Mindereffekte
beispielsweise eine sogenannte Splittapplikation bzw. eine Überdosierung des
antagonisierten Wirkstoffs empfohlen. Im Fall von knapper Selektivität oder
mangelnder Kulturverträglichkeit kann oftmals ebenfalls auf eine
Splittapplikation zurückgegriffen werden, alternativ besteht die Möglichkeit der
Unterdosierung. Alle diese Vorgehensweisen sind jedoch aus verschiedenen
Gründen wenig attraktiv und unwirtschaftlich. Bei der Splittapplikation muß die
Wirkstoffformulierung mindestens zweimal aufgebracht werden; das ist zeit- und
arbeitsintensiv. Beim Überdosieren eines Wirkstoffs entstehen Mehrkosten, im
Fall einer Unterdosierung wird die Gefahr eines Minderertrags aufgrund einer
nicht ausreichenden Kontrolle von Schadorganismen eingegangen.

5

10

15

20

25

30

Die US 5,428,000 offenbart Wirkstoffzusammensetzungen, die ein Herbizid für
breitblättriges Unkraut und ein Herbizid für schmalblättriges Unkraut aufweisen.
Dabei ist das Herbizid für schmalblättriges Unkraut ladungsneutral, das Herbizid
für breitblättriges Unkraut ist dagegen anionischer Natur und liegt in Kombination
mit einem hydrophilen Polymer vor, das ein Copolymer entstanden aus einer
ammoniumhaltigen Verbindung und einer nicht-ammoniumhaltigen Verbindung
ist. Die ammoniumhaltige Verbindung ist dabei im allgemeinen abgeleitet von
aromatischen und nichtaromatischen Stickstoffheterocyclen, Ammoniumderivaten
der Acrylsäure und Benzylammoniumverbindungen. Die Polymere sind somit
ausschließlich Polymere, die das quaternäre Stickstoffatom nicht in der
Polymerhauptkette enthalten. Die hydrophilen Polymere, die verwendet werden,
sind ausschließlich Copolymere des vorstehend dargestellten Typs. Als Herbizide
für schmalblättriges Unkraut werden Sethoxydim, Alloxidim, Fluzifop,
Quizalofop oder Fenoxaprop verwendet, für breitblättriges Unkraut ist die
Verwendung von Bentazon, Imazaquin, Acifluorfen, Fomesafen, Chlorimuron,
Imazethapyr, Thifensulfuron und 2,4-D beschrieben.

Triazin, Diquat, Paraquat, Glufosinaten und Glyfosaten, die Wachstumsregulatoren ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Indolylessigsäure, -buttersäure und Auxinen, und die Safener ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Mefenpyrdiethylester und 5,5-Biphenyl-2-Isoxazolin-3-carbonsäure.

5

4. Kombination nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonylharnstoff der Formel (I) entsprechen

10

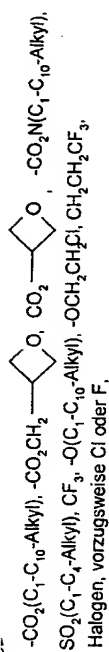
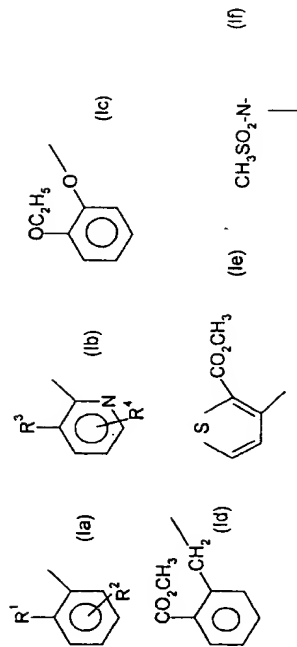


in der M^{\oplus} ein geeignetes Kation, vorzugsweise ein Alkalimetallion oder ein gegebenenfalls organische Substituenten enthaltendes Ammoniumion, meistbevorzugt Na^+ , K^+ , Ammonium-, Tetraalkylammonium-, Tetraalkylolammonium- oder Monoalkylammoniumion ist, R' Wasserstoff oder ein $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ -Alkylrest, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl ist,

15

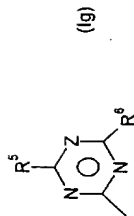
R ein Rest ist, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen entsprechend den Formeln (Ia) bis (If) in denen R^1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

20



$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ unabhängig voneinander H, CH_3 , OH, $-\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl})$, $-\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl})$, $-\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl})_2$, NHCHO , $-\text{NHCO}_2(\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkyl})$, $-\text{CH}_2\text{NHCO}_2\text{CH}_3$, Halogen, vorzugsweise F, Cl, Br oder I sind,

Het für eine Verbindung der Formel



in der R^5, R^6 unabhängig voneinander Halogen, vorzugsweise F oder Cl, $-\text{O}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, $-\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})$, $-\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl})_2$, $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$, $-\text{OCHCl}_2$ sind, und Z für N oder eine CH-Gruppe steht.

15

5. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer in Wasser und/oder organischen Solventien löslich, dispergierbar oder emulgierbar ist, vorzugsweise in polaren protischen und/oder polaren aprotischen organischen Solventien und/oder Wasser löslich ist, vorzugsweise in Wasser löslich ist, und ein Aufnahme- oder Penetrationsrate von $< 50\%$ in 24 h aufweist.

20

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Formulierungen von Pflanzenschutzwirkstoffen bereitzustellen, mit denen sich Splittapplikationen und der Zwang von Über- oder Unterdosierung vermeiden lassen.

5 Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Kombination mindestens eines agrochemischen Wirkstoffs, insbesondere eines Herbizids, mit einem Polymer unter Ausbildung von elektrostatischer Wechselwirkung zwischen diesen Komponenten zur kontrollierten Abgabe von Wirkstoff. Die Erfindung ist dann dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer und der Wirkstoff funktionelle Gruppen aufweisen, die die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Polymer und Wirkstoff ermöglichen.

10 Es wurde gefunden, daß sich Probleme wie knappe Selektivität bzw. mangelnde Kulturverträglichkeit oder durch Antagonismus hervorgerufene Minderwirkung durch Kombination bestimmter Polymere, die Wasserstoffbrücken mit einem agrochemischen Wirkstoff bzw. Wirkstoffen bilden, vermeiden lassen.

15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Applikation der erfindungsgemäßen Kombination zur Kontrolle von unerwünschten Schadorganismen, insbesondere von unerwünschten Gräsern und Unkräutern.

20 Der Begriff "Polymer" in der vorliegenden Erfindung umfaßt dabei sowohl Oligo- und Polymere als auch Homo- und Copolymere bzw. -oligomere der entsprechenden Monomere, also Moleküle mit einem niedrigen Polymerisationsgrad ebenso wie solche mit einem hohen Polymerisationsgrad. Die Molekulargewichte der erfindungsgemäß als Polymere einsetzbaren Verbindungen liegen dabei bei Mindestwerten von 500.

25 In der erfindungsgemäßen Polymer-Wirkstoff-Kombination geht der agrochemische Wirkstoff eine attraktive, reversible zwischenmolekulare Wechselwirkung mit dem Polymeren ein. Bei diesen Wechselwirkungen handelt

es sich um elektrostatische Wechselwirkungen. Der agrochemische Wirkstoff kann dabei ein einzelner Wirkstoff sein, der eine Teilselektivität aufweist. Alternativ kann auch ein Wirkstoff-Typ, der in einem vorgesehenen Gemisch aus zwei Wirkstoffen eine antagonistische Wirkung aufweist, in Wechselwirkung mit dem Polymer gebracht werden. Auch zwei oder mehr Wirkstoffe aus einem Wirkstoffgemisch können dabei in eine solche Wechselwirkung eingebracht werden.

30 Bei den erfindungsgemäß verwendeten Polymeren handelt es sich um Moleküle, die oberflächenaktiv sind. Aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften lassen sie sich in Wasser und/oder organischen Solvenzien dispergieren, emulgieren oder lösen. Vorzugsweise lassen sich die Polymere lösen, wobei die bevorzugten Lösungsmittel polare protische und polare aprotische organische Lösungsmittel und Wasser sind. Es ist meist bevorzugt, wenn sich die Polymere in Wasser lösen.

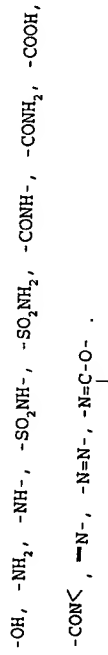
35 Für die erfindungsgemäßen Kombinationen geeignete Polymere haben die Eigenschaft, nur langsam oder überhaupt nicht in den Schadorganismus einzudringen, was im allgemeinen etwa über das Blatt oder die Wurzel geschieht. In der Regel liegt die Aufnahme- oder Penetrationsrate der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere zwischen 10 und 80%, vorzugsweise deutlich unter 50 % in 24 Stunden.

40 Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere weisen im Molekül solche funktionellen Gruppen auf, die mit in den Molekülen des agrochemischen Wirkstoffs vorhandenen funktionellen Gruppen Wasserstoffbrücken ausbilden können und eine solche Wechselwirkung mit dem Wirkstoff eingehen, daß diese ein kontrolliertes Abgeben des Wirkstoffs an die damit zu behandelnde Pflanze und/oder den Boden ermöglicht.

30

Damit Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymeren und dem agrochemischen Wirkstoff ausgebildet werden können, müssen das Polymer und der Wirkstoff eine genügende Anzahl an funktionellen Gruppen aufweisen, die als Wasserstoffdonoren und als Wasserstoffakzeptoren dienen können. Dabei können die Donor- und die Akzeptorfunktion die gleiche sein, wie dies bei der OH-Funktion der Fall ist. Die Donor- und die Akzeptorfunktion können aber auch unterschiedlicher chemischer Natur sein. Dabei ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, daß sich die Donorfunktion an dem Polymer oder dem agrochemischen Wirkstoff oder an beiden befindet. Gleiches gilt für die Akzeptorfunktion. Es ist lediglich wichtig, daß genügend funktionelle Gruppen an Polymer und agrochemischem Wirkstoff vorliegen, die die Ausbildung einer geeigneten elektrostatischen Wechselwirkung durch Wasserstoffbrücken ermöglicht.

Beispiele für funktionelle Gruppen, die Wasserstoffbrücken ausbilden können, umfassen die Funktionen



Andere geeignete funktionelle Gruppen sind dem Fachmann bekannt.

Im allgemeinen liegt das durchschnittliche Molekulargewicht M_N der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere bei Werten von ≥ 500 , vorzugsweise bei Werten von etwa 1.000 bis 1.000.000. Diese Polymere sind Homo- oder Copolymere, können teilweise auch in Oligomerform vorliegen und werden in üblichen Polymerisationsreaktionen dargestellt, beispielsweise Polyadditionen, Polykondensationen, radikalischen und ionischen Polymerisationen und metallkomplekkatalysierten Polymerisationen. Geeignet sind auch gegebenenfalls

modifizierte natürliche Polymere, beispielsweise Polypeptide sowie Polysaccharide.

Geeignete Polymere, die die oben erwähnten, zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken geeigneten funktionellen Gruppen aufweisen, sind organische Polymere, beispielsweise auf Basis von Vinyl-, Acryl- und Allylmonomeren, und anorganische Polymere, beispielsweise Alkalisilikate.

Beispiele für bevorzugte Polymere umfassen Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid, Polyamide sowohl des durch Kondensation von Diaminen an Dicarbonsäuren hergestellten Typs (Nylon) als auch des durch Addition von Lactamen hergestellten Typs (Perlon), Polymere von ungesättigten Dicarbonsäuren, beispielsweise von Maleinsäure, Polymere von mehrwertigen ungesättigten Alkoholen, beispielsweise von 1,2-Butendiol und 1,4-Butendiol, Polyvinylpyrrolidone (beispielsweise Laviskol[®] der BASF oder PVP-K der ISP), Polyvinylacetate oder teilverseifte Polyvinylacetate (beispielsweise die unter dem Namen Mowiol[®] von der Clariant angebotenen Produkte), Ligninsulfonate (beispielsweise des Typs Ufoxan[®], Borrespers[®] oder Vanisperse[®] der Borregard/Norwegen, oder des Typs Reax[®] oder Kraftperse[®] der Westvaco), Polysaccharide und Alkylpolysaccharide (beispielsweise der APG-Reihe der Cognis), Cellulosederivate, beispielsweise Hydroxymethylcellulosen (erhältlich bei der Clariant), Xanthanderivate (beispielsweise Rhodopol[®]23 der Rhodia oder Kelzan[®]S der Kelco), Polyole, beispielsweise Polyethylenglykol und Polypropylenglykol und Blockcopolymere aus Polyethylenglykol und Polypropylenglykol sowie deren Ether (erhältlich von der Clariant sowie der BASF AG unter dem Namen Pluronic[®]), Additionsprodukte von Ethylenglykol und Propylenglykol an mehrwertige Amine, beispielsweise an Ethylendiamin (erhältlich von der BASF unter den Namen Tetric[®]), Polycarbonate, Polyasparagat, Polystyrolsulfonate und -sulfate, Polyvinylsulfate und -phosphate.

Weitere zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken geeignete funktionelle Gruppen aufweisende Polymere sind dem Fachmann bekannt. Im allgemeinen wird auf kommerziell erhältliche Produkte zurückgegriffen werden.

Für die vorliegende Erfindung geeignete funktionelle Gruppen aufweisende agrochemische Wirkstoffe können bereits vor der Formulierung in für die erfindungsgemäße Kombination geeigneter Form vorliegen. Es ist aber auch möglich, daß diese Wirkstoffe erst während der Formulierung oder der Herstellung der sogenannten Tankmischung in eine geeignete Form überführt werden, beispielsweise durch Abstraktion eines aciden Wasserstoffatoms während dieser Vorgänge.

Geeignete Wirkstoffe zur Anwendung in den erfindungsgemäßen Kombinationen sind vorzugsweise die agrochemischen Wirkstoffe, die zur Gruppe der Herbizide, Fungizide, Insektizide, Wachstumsregulatoren, Safener, Molluskizide, Acarizide und Nematizide gehören.

Besonders geeignet zur Kombination mit den erfindungsgemäß verwendeten Wasserstoffbrücken bildenden Polymeren sind: Herbizide, von diesen insbesondere Acetolactatsynthase (ALS)-Inhibitoren wie beispielsweise Sulfonylharnstoffe, Hydroxybenzonnitrile wie beispielsweise Bromoxynil und Ioxynil und deren Salze, Bentazon, sogenannte Phenoxies wie MCPA, 2,4-D, CMPP, 2,4-DP, 2,4-DB, sogenannte (Hetero)aryl-Phenoxies, wie beispielsweise Fenoxaprop-Ethyl, Dichlofop, Clodinafop-Propargyl, Fluazifop, HPPDO-Inhibitoren, beispielsweise Mesotrione oder Sulfotriane, Cyclohexandione (DIM's) beispielsweise Sethoxidim, Clethodim oder Trialkoxidim, Carbamate, Phenylharnstoffe, Triazine, Diquat, Paraquat, Glufosinate und Glyfosate; Wachstumsregulatoren bzw. hormonartige Substanzen wie beispielsweise Indolyllessigsäure oder -buttersäure oder Auxine; Safener, wie beispielsweise Mefenpyrdiethylester und 5,5-Biphenyl-2-Isoxazolin-3-carbonsäure.

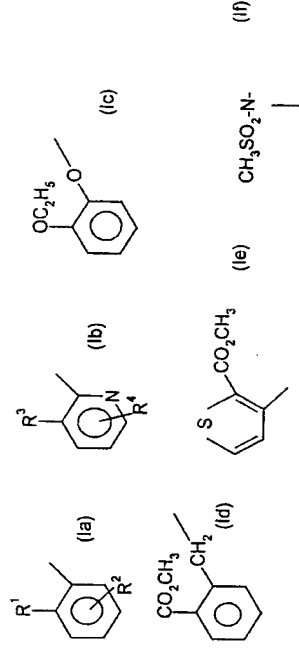
Meist geeignet zur Kombination mit den erfindungsgemäß eingesetzten kationischen, stickstoffhaltigen Oligo- und Polymeren sind Sulfonylharnstoffe der Formel (I)



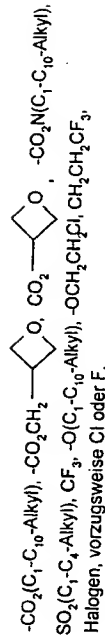
In der Formel (I) ist M^{\oplus} ein geeignetes Kation, vorzugsweise ein Alkalimetall- oder ein gegebenenfalls organische Substituenten enthaltendes Ammoniumion, meist bevorzugt ein Na^+ , K^+ , Ammonium-, Tetraalkylammonium-, Tetraalkylolammonium- oder Monoalkylammoniumion,

R' ist Wasserstoff oder ein $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ -Alkylrest, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl,

R ist ein Rest, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen entsprechend den Formeln (Ia) bis (If)

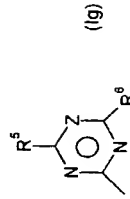


in denen R' ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ unabhängig voneinander H, CH_3 , --OH , $\text{--O}(\text{C}_1\text{--C}_{10}\text{--Alkyl})$,
 $\text{--NH}(\text{C}_1\text{--C}_{10}\text{--Alkyl})$, $\text{--N}(\text{C}_1\text{--C}_{10}\text{--Alkyl})_2$, NHCHO , $\text{--NHCO}_2(\text{C}_1\text{--C}_{10}\text{--Alkyl})$,
 $\text{--CH}_2\text{NHSO}_2\text{CH}_3$, Halogen, vorzugsweise F, Cl, Br oder I sind,

5 Hier für eine Verbindung der Formel (Ig)



in der R^5, R^6 unabhängig voneinander Halogen, vorzugsweise F oder Cl, $\text{--O}(\text{C}_1\text{--C}_4\text{--Alkyl})$, $\text{C}_1\text{--C}_4\text{--Alkyl}$, $\text{--NH}(\text{C}_1\text{--C}_4\text{--Alkyl})$, $\text{--N}(\text{C}_1\text{--C}_4\text{--Alkyl})_2$, $\text{--OCH}_2\text{CF}_3$,
 --OCHCl_2 sind, und

10 Z für N oder eine CH-Gruppe steht.

Bei allen vorstehend genannten agrochemischen Wirkstoffen können
 selbstverständlich auch gegebenenfalls die entsprechenden, dem Fachmann als
 zum Einsatz geeignet bekannten Salze der Wirkstoffe verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen gestatten eine Verminderung des
 phytotoxischen Potentials von Wirkstoffen sowie eine Unterdrückung der
 Antagonisierung anderer Wirkstoffe in Mischungen mit diesen. Erfindungsgemäß
 zu kombinierende Wirkstoffe lassen sich daher gemeinsam mit anderen
 Wirkstoffen oder als einziger Wirkstoff, gegebenenfalls zusammen mit üblichen
 Zusatzstoffen und Adjuvantien, einsetzen. Beispiele für bevorzugte
 erfindungsgemäße Kombinationen werden nachstehend beschrieben. In all diesen
 Kombinationen ist der Einsatz der oben als besonders oder meistgeeignet

beschriebenen Wirkstoffe selbstverständlich ebenfalls bevorzugt, auch wenn dies
 nicht extra erwähnt wird.

Die mit den erfindungsgemäß eingesetzten Polymeren kombinierten
 agrochemischen Wirkstoffe lassen sich mit anderen, gegebenenfalls auch gemäß
 der vorliegenden Erfindung mit Polymeren kombinierbaren Wirkstoffen, zu
 Mischungen formulieren, die vorteilhafte Resultate ergeben.

Bei den erfindungsgemäß Kombinationen beträgt das Gewichtsverhältnis
 zwischen Polymeren und Wirkstoff bzw. Wirkstoffen in Abhängigkeit vom
 Molekulargewicht des Monomeren und des Wirkstoffs sowie von anderen, dem
 Fachmann bekannten physikalisch-chemischen Parametern von 0,001:1 bis
 1:0,001, vorzugsweise 0,01:1 bis 1:0,01, insbesondere 0,1:1 bis 1:0,1.

Ebenfalls gestatten die erfindungsgemäß kombinierten agrochemischen
 Wirkstoffe die Erhöhung der Kulturverträglichkeit. So läßt sich bei der
 Applikation von zur Gruppe der Sulfonylharnstoffe gehörenden Herbiziden,
 insbesondere solche der Formel (I), die Kulturverträglichkeit durch Zugabe von
 Polyvinylalkohol im allgemeinen im Verhältnis 0,01 : 1 bis 1 : 0,01, vorzugsweise
 0,1 : 1 bis 1 : 0,1 signifikant steigern.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden
 Herbizide mit Safenern und/oder Wachstumsregulatoren in Kombination mit den
 Polymeren formuliert, wobei mindestens einer der agrochemischen Wirkstoffe
 erfindungsgemäß mit diesen Polymeren kombiniert wurde.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen
 Kombinationen besteht aus Mischungen aus einem oder mehreren Graminaziden
 mit einem oder mehreren Herbiziden, die gegen Unkraut wirken, wobei
 mindestens einer der agrochemischen Wirkstoffe erfindungsgemäß kombiniert
 wurde.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden ein oder mehrere Graminizide mit einem Safener gemischt, wobei mindestens einer der agrochemischen Wirkstoffe erfindungsgemäß kombiniert wurde.

Es ist weiterhin bevorzugt, ein oder mehrere Herbizide mit einem sehr schnellen Wirkungsmechanismus mit einem oder mehreren Herbiziden mit einem relativ langsamen Wirkungsmechanismus zu kombinieren, wobei mindestens einer der agrochemischen Wirkstoffe erfindungsgemäß kombiniert wurde.

In vielen Fällen ist der Zusatz von Adjuvantien, beispielsweise von Ölen, speziellen Solventien, Tensiden oder Tensidgemischen vorteilhaft. Dabei sollen unter Adjuvantien solche Zusätze zu Wirkstoff-Polymer-Kombinationen verstanden werden, die selber nicht aktiv sind, aber die Wirksamkeit verstärken. Es eignen sich nichtionische Tenside, beispielsweise solche der allgemeinen Formel $RO(CH_2CH_2O)_nH$, in der R ein C_{10} - C_{22} -Fettalkohol-, Tristyrylphenol-, Tributylphenol-, C_{12} - C_{14} -Alkylphenol-, Tridecylalkohol-, Glycerid- oder von Rizinusöl abgeleiteter Rest ist.

Solche Substanzen sind beispielsweise erhältlich als Genapol® X und Sapogenat® Reihe der Clariant GmbH und als Soprothor-Reihe der Rhodia GmbH. Ebenfalls lassen sich Blockcopolymere auf Basis Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid einsetzen, beispielsweise die unter den Namen Pluronic® oder Tetronics® von der BASF AG vertriebenen Verbindungen.

Auch anionisch oder betainische Tenside lassen sich verwenden. Beispiele für anionische Tenside umfassen Ca-Dodecylbenzylsulfonat, Succinate, phosphatierte, sulfatierte und sulfonierte nichtionische Tenside, etwa solche des vorstehend genannten Typs, und Sorbitate, wobei diese anionischen Verbindungen mit Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumionen neutralisiert sind.

Solche Tenside sind etwa unter dem Namen Genapol® LRO erhältlich.

Betainische Tenside sind etwa von der Goldschmidt AG unter dem Namen Tegotain® erhältlich.

Ebenfalls geeignet sind kationische Tenside, beispielsweise solche auf Basis quaternärer Ammonium-, Phosphonium- und tertiärer Sulfoniumsalze, beispielsweise Atlas® G3634 A der Uniquema.

Die Menge an Tensid liegt dabei bei Werten von 10 bis 2.000 g/ha, vorzugsweise von 50 bis 2.000 g/ha. Auch der Zusatz von Stickstoffgaben wie Harnstoff, Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat oder Mischungen davon ist häufig vorteilhaft.

Beispielhaft werden nachfolgend Formulierungen - d. h. praxisgerechte für den Einsatz vorgesehene Mischungen - mit erfindungsgemäßen Kombinationen beschrieben.

Es lassen sich oben beschriebene, geeignete Polymere zusammen mit ALS (Acetolactatsynthese)-Inhibitoren, bevorzugt Sulfonharnstoff der Formel (I) einsetzen, um die Kulturverträglichkeit zu erhöhen, wie in Kulturen von Mais, Weizen, Gerste, Reis, Soja, Zuckerrüben oder Baumwolle.

Wird Iodosulfuronmethyl-Natrium (1.10 g/ha) mit einem geeigneten Polyvinylalkohol oder teilverseiften Polyvinylacetat (beispielsweise der Typen Mowiol® der Clariant GmbH) im Gewichtsverhältnis 0,1 : 1 bis 1 : 0,1 kombiniert, läßt sich dadurch die Kulturselektivität erhöhen, ohne daß die Unkrautkontrolle darunter leidet.

Auch die antagonistische Wirkung anionischer agrochemischer Wirkstoffe, insbesondere von Herbiziden, beispielsweise Sulfonharnstoff oder deren Salzen, Hydroxybenzotriolen, beispielsweise Bromoxynil und dessen Salzen und Ioxynil und dessen Salzen, oder der vorstehend definierten Phenoxies und deren

Salzen auf Graminizide, beispielsweise Fenoxaprop-p-ethyl, läßt sich durch die Verwendung der Polymeren vermindern oder vermeiden. Beispielsweise wird bei der Wirkstoffkombination Fenoxaprop-p-ethyl (30 - 90 g/ha), Iodosulfuronmethyl-Natrium (1 - 10 g/ha) und Mefenpyrdiethyl (10 - 60 g/ha) je nach äußeren Umständen die Wirkung von Phenoxaprop-p-Ethyl durch Iodosulfuronmethyl-Natrium antagonisiert. Durch Zusatz geeigneter Polymere, beispielsweise des vorstehend genannten Polyvinylalkohols, läßt sich dieser Antagonismus deutlich reduzieren, die Gräserwirkung von Fenoxaprop-p-ethyl wird deutlich verbessert. Eine solche Kombination ist insbesondere zur Kontrolle von unerwünschtem Pflanzenwuchs in Weizen geeignet.

Bevorzugte Kombinationen und Formulierungen nach der vorliegenden Erfindung sind nachfolgend erwähnt.

Zur Erniedrigung des phytotoxischen Potentials und der Erhöhung der Selektivität in Kulturpflanzen, wie Weizen, Reis und Mais, lassen sich ALS-Inhibitoren, insbesondere Sulfonharnstoffe und deren Salze (beispielsweise Iodosulfuron, Uretsulfuron oder Rimsulfuron) mit Polyvinylalkoholen oder teilverseiften Polyvinylacetaten formulieren. Weitere Stoffe, die optional vorhanden sein können, sind Safener, andere Herbizide, Adjuvantien oder Dünger, beispielsweise Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat oder Harnstoff.

Zur Verhinderung von antagonistischer Minderwirkung auf Graminizide können ALS-Inhibitoren, insbesondere Sulfonharnstoffe und deren Salze (beispielsweise Iodosulfuron, Uretsulfuron, Rimsulfuron mit Polyvinylalkoholen oder teilverseiften Polyvinylacetaten kombiniert werden. Diese Kombinationen werden mit Graminiziden, beispielsweise Fenoxaprop-p-ethyl, Clodinafop-Propargyl oder Clethodim, gemischt. Weitere Stoffe, die optional vorhanden sein können, sind Safener, andere Herbizide, Adjuvantien oder Dünger, beispielsweise Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat oder Harnstoff.

Der Anteil der Wirkstoffe in den verschiedenen Formulierungen kann in weiten Bereichen variiert werden. Beispielsweise enthalten die Formulierungen etwa 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffe, etwa 90 - 10 Gew.-% flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-% oberflächenaktive Stoffe, wobei die Summe aller Anteile 100 % ergeben soll.

Die erfindungsgemäß hergestellten Gemische mit Polymer, einem oder mehreren Wirkstoffen sowie den möglichen Adjuvantien und anderen Hilfsstoffen, können als separate Tankmischung vorliegen, jedoch auch in anderen Formulierungen.

Als Formulierungsmöglichkeiten kommen dabei beispielsweise in Frage:

Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), Suspensionskonzentrate (SC) auf Öl- oder Wasserbasis, wasserlösliche Konzentrate (SL), emulgierbare Konzentrate (EC), Micro- und Macro-Emulsionen (EW/ME) wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionsemulsionen (SE), ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispersierbare Granulat (WDG), wasserlösliche Granulate (WSG), ULV-Formulierungen, Mikrokapselformulierungen und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl., 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers",

2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v.Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

10 Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben der erfindungsgemäßen Kombination außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiemittel), z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxyethylierte Fettalkohole, polyoxyethylierte Fetamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleylmethylaurinsäures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die Wirkstoffe in üblichen Apparaturen wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln sowie den erfindungsgemäß verwendeten Polymeren vermischt.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen der Wirkstoff in Kombination mit Polymer in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Alkylarylpolyglykolether, die von para-Alkylphenolethoxylaten verschieden sind, Fettsäurepolyglykolester,

Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester z.B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxyethylensorbitanester z.B. Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

5 Staubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes in Kombination mit erfindungsgemäß einsetzbaren Polymeren mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

10 Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis aufgebaut sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

15 Emulsionen, z.B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

20 Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes in Kombination mit erfindungsgemäß einsetzbarem Polymer auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen der Kombination mittels Klebemitteln, z.B. Zucker wie Pentosen und Hexosen oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in Kombination mit erfindungsgemäß einsetzbarem Polymer in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise – gewünschtenfalls in Mischungen mit Düngemitteln – granuliert werden.

30 Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung

mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulaten siehe z.B. die Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

Daneben enthalten die genannten Formulierungen mit den erfindungsgemäßen Kombinationen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Mischungen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie Herbiziden, Insektiziden, Fungiziden, sowie Antidots oder Safenem, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder für den Einsatz als Tankmischungen.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen weisen eine ausgezeichnete Wirksamkeit auf. Im Falle des Kombinierens von Herbiziden mit Polymeren zu den erfindungsgemäßen Kombinationen weisen diese eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schädelpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter,

die aus Samen oder Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffkombinationen gut erfaßt. Dabei ist es gleichgültig, ob erfindungsgemäße Kombinationen im Vorsaatz-, Vorauf- oder Nachauflaufverfahren ausgebracht werden. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Kombinationen auf oberirdische Pflanzenteile appliziert.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen können im Fall von herbiziden Wirkstoffen zum Beispiel zur Bekämpfung folgender Schädelpflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen Sinapis, Galium, Stellaria, Matricaria, Galinsoga, Chenopodium, Brassica, Urtica, Senecio, Anaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Lamium, Veronica, Abutilon, Datura, Viola, Monochoria, Commalina, Sphenoclea, Aeschynomene, Heteranthera, Papaver, Euphorbia und Bidens.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen Avena, Alopecurus, Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Poa, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Cyperus, Elytrigia, Sorghum, Apera und Scirpus.

Werden die die erfindungsgemäßen Kombinationen enthaltenden herbiziden Mittel vor dem Keimen appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert, oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.

Bei Applikation dieser die erfindungsgemäßen Kombinationen enthaltenden herbiziden Mittel auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp ein. Die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen

Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit mehr oder weniger schnell ab, so daß auf diese Weise eine für Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig durch den Einsatz der neuen erfindungsgemäßen Kombinationen verhindert werden kann und auch damit verbundene quantitative und qualitative Ertragseinbußen.

Obgleich diese erfindungsgemäßen Kombinationen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, wird die Kulturpflanze nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt.

Diese Effekte erlauben unter anderem eine Reduzierung der Aufwandmenge, die Bekämpfung eines breiteren Spektrums von Unkräutern und Ungräsern, die Schließung von Wirkungslücken, auch hinsichtlich resistenter Arten, eine schnellere und sicherere Wirkung, eine längere Dauervirkung, eine komplette Kontrolle der Schadpflanzen mit nur einer oder wenigen Applikationen, und eine Ausweitung des Anwendungszeitraumes bei mehreren gleichzeitig anwesenden Wirkstoffen.

Die genannten Eigenschaften sind in der praktischen Unkrautbekämpfung gefordert, um landwirtschaftliche Kulturen von unerwünschten Konkurrenzpflanzen freizuhalten und damit die Erträge qualitativ und quantitativ zu sichern und/oder zu erhöhen. Der technische Standard wird durch die erfindungsgemäßen Kombinationen bezüglich der beschriebenen Eigenschaften deutlich übertroffen.

Darüber hinaus gestatten die erfindungsgemäßen Kombinationen in hervorragender Weise die Bekämpfung ansonsten resistenter Schadpflanzen.

Aufgrund ihrer agrochemischen Eigenschaften, vorzugsweise herbiziden, pflanzenwachstumsregulatorischen und Safener-Eigenschaften, können die eingesetzten erfindungsgemäßen Kombinationen auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden

gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmten Herbiziden, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z.B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Kombinationen in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z.B. von Getreide wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten sowie in Citrus-, Kiwi- und Palmenplantagen.

Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Kombinationen in herbiziden Mitteln in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind.

Herkömmliche Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten. Alternativ können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z.B. EP-A-0 221 044, EP-A-0 131 624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen

gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in den Pflanzen synthetisierten Stärke (z.B. WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),

transgene Kulturpflanzen, welche gegen bestimmte Herbizide vom Typ Glufosinate (vgl. z.B. EP-A-0 242 236, EP-A-0 242 246) oder Glyphosate (WO 92/00377) oder der Sulfonylharnstoffe (EP-A-0 257 993, US-A-5,013,659) resistent sind,

transgene Kulturpflanzen, beispielsweise Baumwolle mit der Fähigkeit *Bacillus thuringiensis*-Toxine (Bt-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP-A-0 142 924, EP-A-0 193 259),

transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91/13972).

15 Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z.B. Sambrook et al., *Molecular Cloning*, A. Laboratory Manual, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY, oder Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431.

Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der obengenannten Standardverfahren können z.B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptoren oder Linker angesetzt werden.

30 Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines Genprodukts kann beispielsweise erzielt werden durch die Expression mindestens

einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines Cosuppressionseffektes oder die Expression mindestens eines entsprechend konstruierten Ribozyms, das spezifisch Transkripte des obengenannten Genprodukts spaltet.

Hierzu können zum einen DNA-Moleküle verwendet werden, die die gesamte codierende Sequenz eines Genprodukts einschließlich eventuell vorhandener flankierender Sequenzen umfassen, zum anderen auch DNA-Moleküle, die nur Teile der codierenden Sequenz umfassen, wobei diese Teile lang genug sein müssen, um in den Zellen einen antisense-Effekt zu bewirken. Möglich ist auch die Verwendung von DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codierenden Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind.

15 Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z.B. die codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten. Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Aca. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

25 Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h. sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen.

30 So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Überexpression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene

oder Gensequenzen oder Expression heterolog (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Kombinationen in transgenen Kulturen eingesetzt werden, welche gegen Herbizide aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, Glufosinate-ammonium oder Glyphosate-isopropylammonium und analoge Wirkstoffe resistent ist.

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Kombinationen, insbesondere von solchen, die in herbiziden Mitteln sind, in transgenen Kulturen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schadpflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind; beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann; veränderte Aufwandmenge, die für die Applikation eingesetzt werden kann; vorzugsweise gute Mischbarkeit oder Mitverwendbarkeit mit solchen Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist; sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen.

Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen zusätzlich erläutert.

In allen Beispielen wurden Samen bzw. Rhizomstücke mono- und dikotyle Schad- und Nutzpflanzen in Töpfen von 9 – 13 cm Durchmesser in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde bedeckt. Die Töpfe wurden im Gewächshaus unter optimalen Bedingungen gehalten. Im Zwei- bis Dreiblattstadium, d.h. etwa 3 Wochen nach Beginn der Aufzucht, wurden die Versuchspflanzen mit den erfindungsgemäßen Kombinationen in Form wäßriger Dispersionen oder Suspensionen bzw. Emulsionen behandelt und mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha in unterschiedlichen Dosierungen auf die grünen Pflanzenteile besprüht. Die Töpfe wurden zur weiteren Kultivierung der Pflanzen im Gewächshaus unter optimalen Bedingungen gehalten. Die optische Bewertung

der Schäden an Nutz- und Schadpflanzen erfolgte 2 – 3 Wochen nach der Behandlung.

Vergleichsbeispiel 1

Iodosulfuronmethyl-Natriumsalz (5 g/ha) wurde in Weizen- und Reiskulturen ausgebracht. Man beobachtete die bekannte herbizide Wirkung mit vergleichsweise starker Phytotoxizität.

Beispiel 1

Iodosulfuronmethyl-Natriumsalz (5 g/ha) wurde in Kombination mit Mowiol® 4-88 (10 g/ha) auf Weizen- und Reiskulturen ausgebracht. Gegenüber Vergleichsbeispiel 1 wurde eine erhöhte Selektivität mit geringer Phytotoxizität bei vergleichbarer Herbizidwirkung festgestellt.

Vergleichsbeispiel 2

Iodosulfuronmethyl-Natriumsalz (5 g/ha) wurde im Gemisch mit Genapol® LRO (70 %-ig, 300 ml/ha) auf Weizen- und Reiskulturen ausgebracht. Man beobachtete gegenüber Vergleichsbeispiel 1 eine erhöhte herbizide Wirkung, aber auch eine erhöhte Phytotoxizität.

Beispiel 2

Iodosulfuronmethyl-Natriumsalz (5 g/ha) wurde mit Mowiol® 4-88 (10 g/ha) kombiniert und mit Genapol® LRO (70 %-ig, 300 ml/ha) auf Weizen- und Reiskulturen appliziert. Man beobachtete gegenüber Vergleichsbeispiel 2 eine verbesserte Selektivität mit geringer Phytotoxizität bei vergleichbarer Herbizidwirkung.

Vergleichsbeispiel 3

Hussar® OF (Gemisch aus 8 g/ha Iodosulfuronmethyl-Natriumsalz, 64 g/ha Fenoxprop-p-ethyl und 24 g/ha Mefenpyrdiethylether, Herkunft: Aventis GmbH) wurde in einer Menge von 1 l/ha auf Weizen- und Reiskulturen appliziert. Man beobachtete den bekannten herbiziden Effekt, nämlich Antagonismus unter Streßsituationen.

Beispiel 3

Hussar® OF (1 l/ha) wurde mit Mowiol® 4-88 (10g/ha) kombiniert und auf Weizen- und Reiskulturen appliziert. Man beobachtete gegenüber Vergleichsbeispiel 3 eine erhöhte Wirkung mit stark verminderter Phytotoxizität und eine bessere Selektivität bei Streß.

Vergleichsbeispiel 4

Hussar® OF in einer Menge von 1 l/ha wurde im Gemisch mit Genapol® LRO (70 %-ig, 300 ml/ha) auf Weizen- und Reiskulturen appliziert. Man beobachtete gegenüber Vergleichsbeispiel 3 zwar eine durch das Genapol® LRO hervorgerufene erhöhte Wirkung, aber immer noch starke Phytotoxizität bei Streß.

Beispiel 4

Hussar® OF in einer Menge von 1 l/ha wurde mit Mowiol® 4-88 (10 g/ha) kombiniert und im Gemisch mit Genapol® LRO (70 %-ig, 300 ml/ha) auf Weizen- und Reiskulturen appliziert. Man beobachtete gegenüber Vergleichsbeispiel 4 eine erhöhte Wirkung mit stark verminderter Phytotoxizität und eine bessere Selektivität bei Streß.

CropScience GmbH

11. Mai 2000
ACS61564 IB/HN/bl**Patentsprüche**

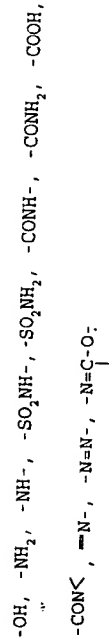
1. Kombination eines agrochemischen Wirkstoffs mit einem Polymer unter Ausbildung von elektrostatischer Wechselwirkung zur kontrollierten Abgabe dieses Wirkstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer und der Wirkstoff funktionelle Gruppen aufweisen, die die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Wirkstoff und Polymer ermöglichen.
2. Kombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Herbiziden, Fungiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Safenern, Molluskiziden, Acariziden und Nematiziden, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus Herbiziden, Wachstumsregulatoren und Safenern.
3. Kombination nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Herbizide ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Sulfonylharnstoff, Hydroxybenzonitrilen, vorzugsweise Bromoxynil und dessen Salzen und Ioxynil und dessen Salzen, Phenoxies, vorzugsweise MCPA, 2,4-D, CMPP, 2,4-DP, 2,4-DB, (Hetero)aryl-Phenoxies, vorzugsweise Fenoxaprop-Ethyl, Dichlofop, Clodinafop-Propargyl, Fluazifop, HPPDO-Inhibitoren, vorzugsweise Mesotrione oder Sulfotriene, Cyclohexandione, vorzugsweise Sethoxidim, Clethodim und Trialkoxidim, Carbarnaten, Phenylharnstoff, ...

6. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht des Polymeren bei Werten von etwa ≥ 500 , vorzugsweise etwa 1.000 bis 1.000.000 liegt und dieses in einem Gewichtsverhältnis zu dem Wirkstoff von etwa 0,001:1 bis ca. 1:0,001, vorzugsweise 0,01:1 bis 1:0,01, meist bevorzugt 0,1:1 bis 1:0,1 eingesetzt wird.

5

7. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken geeigneten funktionellen Gruppen an dem Polymer und dem Wirkstoff unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

10



15

8. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polymeren auf Basis von Vinyl-, Acryl- und Allylmonomeren und Alkalisilikaten, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid, Polyamiden sowohl des durch Kondensation von Diaminen an Dicarbonsäuren hergestellten Typs als auch des durch Addition von Lactamen hergestellten Typs, Polymeren von ungesättigten Dicarbonsäuren, vorzugsweise von Maleinsäure, Polymeren von mehrwertigen ungesättigten Alkoholen, vorzugsweise von 1,2-Butendiol und 1,4-Butendiol, Polyvinylpyrrolidonen, Polyvinylacetaten und teilverseiften Polyvinylacetaten, Polysacchariden und Alkylpolysacchariden, vorzugsweise Hydroxymethylcellulosen, Xanthanderivaten, Polyolen, vorzugsweise Polyethylenglykol und Polypropylenglykol und Blockcopolymere aus

25

Polyethylenglykol und Polypropylenglykol sowie deren Ether, Additionsprodukten von Ethylenglykol und Propylenglykol an mehrwertige Amine, vorzugsweise an Ethylendiamin, Polycarbonaten, Polyasparagaten, Polystyrolsulfonaten und -sulfaten, Polyvinylsulfaten und -phosphaten.

5

9. Formulierung enthaltend eine Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 sowie mindestens einen weiteren Bestandteil aus der Gruppe bestehend aus weiteren agrochemischen Wirkstoffen, Tensiden, Düngern sowie üblichen Adjuvantien.

10

10. Formulierung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kombination aus einem Herbizid, einem Safener und/oder einem Wachstumsregulator mit einem Polymer vorliegt.

15

11. Verwendung einer Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder einer Formulierung nach Anspruch 9 oder 10 zur Unterdrückung von antagonistischen Wechselwirkungen bei der Applikation von agrochemischen Wirkstoffen zur Bekämpfung von Schadpflanzen.

20

12. Verwendung einer Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder eine Formulierung nach Anspruch 9 oder 10 zur Erhöhung der Kulturselektivität bei der Applikation eines oder mehrerer agrochemischer Wirkstoffe zur Bekämpfung von Schadpflanzen.

25

13. Verfahren zur Bekämpfung von Schadorganismen, insbesondere Schadpflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kombination nach einem

30

der Ansprüche 1 bis 8 oder eine Formulierung nach Anspruch 9 oder 10 appliziert wird.

- 5 14. Verfahren zur Herstellung einer Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder einer Formulierung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff durch übliche, an sich bekannte Verfahren, vorzugsweise Lösen, Rühren oder Vermischen, mit einem geeigneten Polymer kombiniert und diese Kombination gegebenenfalls mit weiteren Wirkstoffen, Adjuvantien und Zusatzstoffen in die Formulierung eingebracht wird.
- 10

Aventis CropScience GmbH

11. Mai 2000
ACS61564 IB/HN/bi

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung beschreibt die Kombination eines agrochemischen Wirkstoffs mit einem Polymer unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken zur kontrollierten Abgabe dieses Wirkstoffs. Das Polymer sowie der Wirkstoff weisen funktionelle Gruppen auf, die die Ausbildung von Wasserstoffbrücken ermöglichen.

10